

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/085173 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 67/317**,  
69/63

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001123

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Februar 2005 (04.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
04005507.1 8. März 2004 (08.03.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **SOLVAY FLUOR GMBH** [DE/DE]; Hans-Böckler-  
Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAUN, Max**  
[DE/DE]; Varloh 8, 30900 Wedemark (DE).

(74) Anwalt: **FISCHER, Reiner**; Solvay Fluor GmbH, Hans-  
Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF COMPOUNDS WITH CHF<sub>2</sub> - OR CHF GROUPS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON VERBINDUNGEN MIT DER CHF<sub>2</sub> - ODER CHF-GRUPPE

(57) Abstract: Compounds with a CHF<sub>2</sub>C(O)- or CHFC(O) group can be produced from the corresponding compounds with  
CCIF<sub>2</sub>C(O)- or CCIFC(O) groups, or the corresponding bromine or iodine compounds and zinc in the presence of an alcohol as  
proton source. Monoesters with a CHF<sub>2</sub>C(O) group or diesters with two CHFC(O) groups or (O)CCHFC(O) can be produced thus.

(57) Zusammenfassung: Verbindungen mit einer CHF<sub>2</sub>C(O)- oder CHFC(O)-Gruppe können aus den entsprechenden Verbindun-  
gen mit einer CCIF<sub>2</sub>C(O)- oder CCIFC(O)-Gruppe oder der entsprechenden Brom-oder Jodverbindung und Zink in Anwesenheit  
eines Alkohols als Protonenquelle hergestellt werden. Bevorzugt werden Monoester mit einer CHF<sub>2</sub>C(O)-Gruppe oder Diester mit  
zwei CHFC(O)-Gruppen oder (O)CCHFC(O)-Gruppe auf diese Weise hergestellt.



WO 2005/085173 A1

### Herstellung von Verbindungen mit der CHF<sub>2</sub>- oder CHF-Gruppe

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer CHF<sub>2</sub> C(O)- oder CHF C(O)-Gruppe durch Hydrodehalogenierung, vorzugsweise Hydrodechlorierung aus entsprechenden Brom-, Jod- oder Chlorverbindungen, bevorzugt aus Verbindungen mit einer CClF<sub>2</sub> C(O)- oder CClF C(O)-Gruppe.

Verbindungen mit einer CHF<sub>2</sub>C(O)- oder CHF C(O)-Gruppe, insbesondere Esterverbindungen und Diesterverbindungen, sind wertvolle Zwischenprodukte in der chemischen Synthese.

Es ist bereits bekannt, solche Verbindungen aus entsprechenden Chlorverbindungen und Austausch des Chloratoms gegen Wasserstoff herzustellen. Takashi Tsukamoto und Tomoya Kitazume geben in J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1993, Seiten 1177 bis 1181 an, dass Chlordifluoressigsäureethylester mit Zink in Dimethylformamid und anschließender saurer Hydrolyse quantitativ Difluoressigsäureethylester ergibt (siehe Seite 1177, linke Spalte). Es ist jedoch nicht angegeben, wie der Ester isoliert werden könnte.

A. Yakubovich und S. M. Rozenstein zeigen in Journal of General Chemistry USSR., Band 31 (1961), Seiten 1866 bis 1870, dass es bei Estern, die in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung durch Chlor bzw. Brom substituiert sind, zu einem Austausch des Chloratoms gegen Wasserstoff und zu einer Anlagerung einer Alkoxygruppe kommt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer CHF<sub>2</sub>C(O)- oder CHF C(O)-Gruppe, besonders von entsprechenden Ester- oder Diesterverbindungen, anzugeben. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht die Herstellung von Verbindungen mit einer  $\text{CF}_n\text{HC(O)}$ -Gruppe aus einer  $\text{CF}_n\text{XC(O)}$ -Gruppe und Zink in Anwesenheit eines Alkohols als Protonenquelle vor, wobei  $n$  für 1 oder 2 steht und  $X$  Brom, Jod oder vorzugsweise Chlor bedeutet, wobei  $X$  gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, wobei Verbindungen ausgeschlossen sind, die sowohl in  $\alpha$ -Stellung als auch in  $\beta$ -Stellung durch  $X$  substituiert sind. Darunter fallen auch Verbindungen mit einer  $(\text{O})\text{CCHFC(O)}$ -Gruppe, die aus einer Verbindung mit einer  $(\text{O})\text{CCCIFC(O)}$ -Gruppe hergestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird  $X$  gegen Wasserstoff ausgetauscht; deshalb sind solche Verbindungen mit zwei (oder mehr)  $X$ -Substituenten, bei denen es sowohl zum Austausch von  $X$  gegen Wasserstoff als auch gegen einen Alkoxyrest (stammt aus anwesendem Alkohol) kommt, von der Erfindung nicht umfasst. Natürlich kann man auch Verbindungen mit zwei oder mehr  $\text{CF}_n\text{HC(O)}$ -Gruppen aus Verbindungen mit zwei oder mehr  $\text{CF}_n\text{XC(O)}$ -Gruppen herstellen. Dann wird entsprechend mehr Zink und Alkohol eingesetzt.

Der Alkohol dient als Protonenquelle für die Reaktion; er kann auch im Überschuß eingesetzt werden und dient dann auch als Lösungsmittel. Auch die jeweilige Produktverbindung kann als Lösungsmittel zugesetzt werden. Dimethylformamid oder andere Carbonsäureamide sind bevorzugt nicht im Reaktionsgemisch enthalten.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen mit einer oder zwei  $\text{CF}_n\text{HC(O)}$ -Gruppen aus einer Verbindung mit einer oder zwei  $\text{CF}_n\text{XC(O)}$ -Gruppen herstellt, wobei  $n$  und  $X$  die vorgenannte Bedeutung besitzen. Bevorzugt stellt man Verbindungen mit einer oder zwei  $\text{CF}_n\text{HC(O)}$ -Gruppe aus einer Verbindung mit einer oder zwei  $\text{CF}_n\text{ClC(O)}$ -Gruppe her.

Besonders bevorzugt stellt man einen Ester der Formel  $\text{R}^1\text{CFHC(O)OR}^2$  her, worin  $\text{R}^1$  steht für F; für C1-C5-Alkyl; oder für C1-C5-Alkyl, das durch mindestens 1 Fluoratom substituiert ist; und  $\text{R}^2$  steht für C1-C5-Alkyl; oder für C1-C5-Alkyl, das durch mindestens 1 Fluoratom substituiert ist. Weiterhin bevorzugt stellt man einen Diester der Formel  $\text{R}^3\text{OC(O)CFHC(O)OR}^3$  her, worin  $\text{R}^3$  steht für C1-C5-Alkyl; oder für C1-C5-Alkyl, das durch mindestens 1 Fluoratom substituiert ist. Bevorzugte Ausgangsverbindungen sind die jeweiligen chloresubstituierten Verbindungen.

$R^1$  steht ganz besonders bevorzugt für F oder C1-C3, welches teilfluoriert oder perfluoriert ist.

$R^2$  und  $R^3$  stehen bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl.

$R^1$  steht bevorzugt für F oder  $CF_3$ .

Der als Protonenquelle verwendete Alkohol (gegebenenfalls im Überschuß auch als Lösungsmittel eingesetzt) entspricht zweckmäßigerweise dem Rest  $R^2$  bzw.  $R^3$ .

Gemäß einer Ausführungsform stellt man den Ester in situ aus dem entsprechenden Säurechlorid und Alkohol her. In diesem Fall ist der Alkohol nicht nur Protonenquelle, sondern dient auch zur Veresterung des Säurechlorids. Entsprechend mehr Alkohol muss eingesetzt werden. Da der Alkohol aber zweckmäßig im Überschuss als Lösungsmittel eingesetzt wird, stellt dies kein Problem dar.

Es kann vorteilhaft sein, die Umsetzung in Anwesenheit eines nichtprotischen Lösungsmittels durchzuführen. In diesem Fall verwendet man als nichtprotisches Lösungsmittel vorzugsweise mindestens überwiegend das herzustellende Produkt, z.B. den Ester oder Diester mit einer oder mehreren  $CHF_2C(O)$ - oder  $CHFC(O)$ -Gruppen. Nitrile sind vorzugsweise nicht als Lösungsmittel enthalten. Wie oben schon gesagt, verwendet man bevorzugt auch keine Carbonsäureamide wie DMF als Lösungsmittel.

Pro auszutauschendes Chloratom setzt man bevorzugt 0,9 bis 2,1 Äquivalente Zink ein. Bevorzugt setzt man pro Chloratom etwa 1,1 bis 2 Zinkatome ein; ein stöchiometrischer Überschuß an Zink hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Die Temperatur, bei der die Umsetzung zwischen brom-, jod- bzw. chlorhaltiger Ausgangsverbindung, Zink und Alkohol durchgeführt wird, liegt vorteilhaft zwischen 50 °C und dem Siedepunkt des entsprechenden Alkohols.

Die Isolation kann gemäß üblichen Methoden erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Azeotrop aus Difluoressigsäuremethylester und Methanol, das bei der Umsetzung von Chlordifluoressigsäuremethylester,

Zink und Methanol destilliert werden kann. Diese Azeotrop ist beispielsweise als Lösungsmittel oder Reinigungsmittel brauchbar. Der Vorteil ist, dass es durch Redestillation gereinigt werden kann, ohne dass sich seine Zusammensetzung ändert. Es kann aber auch in der Reaktionsmischung aus Zink und Chlordifluoressigsäuremethylester sowie ggf. Methanol zugesetzt werden. Je nach zugesetzter Menge an Azeotrop kann die Menge an Methanol, das als Protonenquelle dient, verringert werden; gegebenenfalls kann man das als Protonenquelle benötigte Methanol ganz weglassen. Das Azeotrop dient dann als Lösungsmittel und – wegen des enthaltenen Methanols – als Protonenquelle.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass hohe Ausbeuten und hohe Selektivitäten erzielt werden. Lösungsmittel wie DMF sind auch schwerer zu entsorgen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

#### Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Difluoressigsäuremethylester aus Chlordifluoressigsäuremethylester und Zink

Allgemeine Durchführung: Ausgangsverbindung, Zink und Alkohol wurden in den angegebenen Proportionen und während der angegebenen Umsetzungsdauer und Temperatur miteinander umgesetzt. Das Abdestillieren des Methylesters ergab immer eine Fraktion eines Azeotrops von Difluoressigsäuremethylester und Methanol mit einem konstanten Siedepunkt von 64°C bei Umgebungsdruck. Diese Mischung wurde mit Benzotrifluorid als internem Standard versetzt und die Ausbeute durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bestätigt. Das Azeotrop kann zu anderen Difluoressigsäureverbindungen weiter umgesetzt werden. Mit  $\text{NH}_3$  kann der Ester beispielsweise in quantitativer Ausbeute in das Difluoressigsäureamid umgewandelt werden.

Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Abkürzungen:

CDFAMe = Chlordifluoressigsäuremethylester

CDFAEt	= Chlordifluorethylester
CDFACl	= Chlordifluoracetylchlorid
MeOH	= Methanol
EtOH	= Ethanol
Eq.	= Equivalent
Zn	= Zink

Tabelle 1: Reaktionsparameter und Analysendaten

	CDFAME + 1 Eq. Zn In MeOH, Reflux			CDFAME + 1,5 Eq. Zn in MeOH, 50°C				CDFAME + 1,5 Eq. Zn in MeOH, Reflux			
	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 h	2 h	3 h	4 h
$\text{ClCF}_2\text{COOMe}$	29,1 <sup>1)</sup>	17,1	14,3	72,5	36,8	12,2	4,9	43,7	10,9	1,1	0,3
$\text{HCF}_2\text{COOMe}$	58,4	68,8	70,3	26,8	59,2	81,1	84,8	55,9	88,3	95,6	95,8
$\text{ClF}_2\text{COOH}$	3,5	3,1	3,9	0,7	1,5	1,7	1,1	0,04	0,04	0	0
$\text{HCF}_2\text{COOH}$	9	11,1	11,6	0,3	2,6	5	9,1	0,4	0,8	3,3	4

1) Angaben in %

Es ist festzustellen, dass ein Überschuß Zink und Reflux-Temperatur des Methanols positiv für die Ausbeute ist.

## Beispiel 2: Herstellung von Difluoressigsäureethylester

Die Umsetzung wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber in siedendem Ethanol. In Tabelle 2 sind Reaktionsparameter und Analysendaten zusammengestellt.

Tabelle 2: Reaktionsparameter und Analysendaten

	CDFAEt + 1,5 Eq. Zn In EtOH, Reflux		
	1 h	2 h	3 h
$\text{ClCF}_2\text{COOEt}$	0,8 <sup>1)</sup>	0	0
$\text{HCF}_2\text{COOEt}$	61,6	84,9	89,9

$\text{ClF}_2\text{COOH}$	18,1	3,3	0,4
$\text{HCF}_2\text{COOH}$	19,5	11,9	9,7

1) Angaben in %

Beispiel 3: Herstellung von Difluoressigsäuremethylester aus in-situ hergestelltem Chlordifluoressigsäuremethylester

Durchführung: Zink wurde in Methanol vorgelegt und Chlordifluoracetylchlorid zugegeben. Die Reaktion verläuft exotherm unter Gasentwicklung. Verfahrensparameter und Analysendaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Reaktionsparameter und Analysendaten

	CDFACl + 1,5 Eq. Zn In MeOH, 1 h, RT	CDFACl + 1,5 Eq. Zn In MeOH, 1 h, Reflux	CDFACl + 1,5 Eq. Zn In MeOH, 3 h, Reflux
$\text{ClCF}_2\text{COOMe}$	52,11)	0	0
$\text{HCF}_2\text{COOMe}$	16,7	24,1	24,1
$\text{ClF}_2\text{COOH}$	28,6	35,4	35,4
$\text{HCF}_2\text{COOH}$	2,6	36,1	36,2

1) Angaben in %

Die Reaktion scheint nach 1h Refluxieren beendet zu sein. Vermutlich reagiert das entstehende HCl sehr schnell mit dem Zink und bildet naszierenden Wasserstoff, der die  $\text{ClCF}_2$ -Gruppe aber nur zum Teil reduziert. Ein größerer Überschuß sollte das Ergebnis verbessern.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer  $\text{CF}_n\text{HC(O)}$ -Gruppe aus einer  $\text{CF}_n\text{XC(O)}$ -Gruppe und Zink in Anwesenheit eines Alkohols als Protonenquelle, wobei n für 1 oder 2 steht und X Brom, Jod oder vorzugsweise Chlor bedeutet, wobei X gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, wobei Verbindungen ausgeschlossen sind, die sowohl in  $\alpha$ -Stellung als auch in  $\beta$ -Stellung durch X substituiert sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen mit einer oder mehreren  $\text{CF}_n\text{HC(O)}$ -Gruppen aus Verbindungen mit einer oder mehreren  $\text{CF}_n\text{ClC(O)}$ -Gruppen herstellt, wobei n und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ester der Formel  $\text{R}^1\text{CFHC(O)OR}^2$  herstellt, worin  $\text{R}^1$  steht für F; für C1-C5-Alkyl; oder für C1-C5-Alkyl, das durch mindestens 1 Fluoratom substituiert ist; und  $\text{R}^2$  steht für C1-C5-Alkyl; oder für C1-C5-Alkyl, das durch mindestens 1 Fluoratom substituiert ist; oder dass man einen Diester der Formel  $\text{R}^3\text{OC(O)CFHC(O)OR}^3$  herstellt, worin  $\text{R}^3$  steht für C1-C5-Alkyl; oder für C1-C5-Alkyl, das durch mindestens 1 Fluoratom substituiert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^1$  für F oder C1-C3 steht, welches teilfluoriert oder perfluoriert ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl steht.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^1$  steht für F oder  $\text{CF}_3$ .

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol dem Rest  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  entspricht.



8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ester in situ aus Säurechlorid und Alkohol herstellt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man unter Zusatz des Reaktionsprodukts als Lösungsmittel arbeitet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Herstellung von Difluoressigsäuremethylester das Azeotrop aus Difluoressigsäuremethylester und Methanol zusetzt, welches als Lösungsmittel und gegebenenfalls als Protonenquelle wirkt.

11. Das Azeotrop aus Difluoressigsäuremethylester und Methanol.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001123

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C67/317 C07C69/63

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PALETA, OLDRICH ET AL: "Preparation of fluoroacetic acids based on trifluorochloroethylene" COLLECTION OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS, 35(4), 1302-6 CODEN: CCCCAC; ISSN: 0010-0765, 1970, XP002330151 page 1304 - page 1305	1-11
A	YUNG K. KIM: "The synthesis of monobromoperfluoroalkancarboxylic acids and derivatives" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 32, 1967, pages 3673-3675, XP002291460 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US page 3674, right-hand column ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2005

Date of mailing of the international search report

14/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001123

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SADAO TSUBOI ET AL.: "Chemistry of trichlorofluoromethane" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 66, no. 3, 2001, pages 643-647, XP002291459 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US pages 644,647 -----	1
A	T. J. DOUGHERTY: "Effect of fluorine on photoelimination reactions in ketones" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 33, 1968, pages 2523-2525, XP002291461 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US page 2524, right-hand column - page 2525, left-hand column -----	1
A	TSUKAMOTO T ET AL: "Preparation and Reaction of difluorinated malonaldehydic acid derivatives: A NEW ROUTE TO FUNCTIONALIZED ALPHA,ALPHA-DIFLUORINATED ESTERS AND AMIDES" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, vol. 10, 1993, pages 1177-1182, XP002291462 ISSN: 0300-922X cited in the application the whole document -----	1
A	J. WNUK ET AL.: "Recherches sur les composés organiques fluorés dans la série aliphatiques" RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS., vol. 66, 1947, pages 413-418, XP001194707 NLELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS. AMSTERDAM. page 417 - page 418 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/001123

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C67/317 C07C69/63

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PALETA, OLDRICH ET AL: "Preparation of fluoroacetic acids based on trifluorochloroethylene" COLLECTION OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS, 35(4), 1302-6 CODEN: CCCCCA; ISSN: 0010-0765, 1970, XP002330151 Seite 1304 - Seite 1305 -----	1-11
A	YUNG K. KIM: "The synthesis of monobromoperfluoroalkanecarboxylic acids and derivatives" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., Bd. 32, 1967, Seiten 3673-3675, XP002291460 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US Seite 3674, rechte Spalte ----- -/--	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

<sup>A</sup>\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

<sup>E</sup>\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

<sup>L</sup>\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

<sup>O</sup>\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

<sup>P</sup>\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

<sup>T</sup>\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

<sup>X</sup>\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

<sup>Y</sup>\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

<sup>g</sup>\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SADAO TSUBOI ET AL.: "Chemistry of trichlorofluoromethane" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., Bd. 66, Nr. 3, 2001, Seiten 643-647, XP002291459 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US Seiten 644,647 -----	1
A	T. J. DOUGHERTY: "Effect of fluorine on photoelimination reactions in ketones" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., Bd. 33, 1968, Seiten 2523-2525, XP002291461 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US Seite 2524, rechte Spalte - Seite 2525, linke Spalte -----	1
A	TSUKAMOTO T ET AL: "Preparation and Reaction of difluorinated malonaldehydic acid derivatives: A NEW ROUTE TO FUNCTIONALIZED ALPHA,ALPHA-DIFLUORINATED ESTERS AND AMIDES" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, Bd. 10, 1993, Seiten 1177-1182, XP002291462 ISSN: 0300-922X in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1
A	J. WNUK ET AL.: "Recherches sur les composés organiques fluorés dans la série aliphatiques" RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS., Bd. 66, 1947, Seiten 413-418, XP001194707 NLELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS. AMSTERDAM. Seite 417 - Seite 418 -----	1